

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
31 juillet 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/062188 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C07C 209/48

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/00161

(22) Date de dépôt international :  
20 janvier 2003 (20.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/00703 21 janvier 2002 (21.01.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
**RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES** [FR/FR];  
Avenue Ramboz, BP 33, Avenue Ramboz, BP 33, F-69192  
Saint-Fons (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BOC-  
QUENET, Gérald** [FR/FR]; 17 Le Verger Sud, F-69360  
Communay (FR). **CHESNAIS, André** [FR/FR]; 2, rue  
de la Tannerie, F-69360 Saint-Symphorien d'Ozon (FR).  
**DESIRE, Jean-Michel** [FR/FR]; 59, boulevard Eugène  
Reguillon, F-69100 Villeurbanne (FR). **LECONTE,  
Philippe** [FR/FR]; 43, rue Sainte Beuve, F-69330 Meyzieu  
(FR). **SEVER, Lionel** [FR/FR]; Tardy et Rozon, route de  
Mongey, F-38200 Luzinay (FR).

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; Centre de  
Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Indus-  
trielle, 85 rue des Frères Perret, F-Saint Fons 69190 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),  
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: CONTINUOUS METHOD FOR HYDROGENATION OF NITRILES OR NITRATED COMPOUNDS TO GIVE  
AMINES

(54) Titre : PROCÉDÉ CONTINU D'HYDROGÉNATION DE NITRILES OU COMPOSÉS NITRÉS EN AMINES.

(57) Abstract: The invention relates to a method for the hydrogenation of compounds comprising cyano or nitro functions to give amino compounds aminonitriles or nitroamines. According to the invention, a method for continuous hydrogenation of compounds comprising cyano or nitro functions is carried out in the presence of a heterogeneous hydrogenation catalyst in a dispersed form and in the form of a basic compound. The reaction is carried out in a stirred reactor comprising an external circulation loop for the reaction medium which allows the separation of a proportion of the product without withdrawing catalyst by means of a tangential filtration. Said method is particularly applicable to the hydrogenation of adiponitrile to give a mixture of aminocapronitrile and hexamethylene diamine.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'hydrogénation de composés comprenant des fonctions nitriles ou nitrés en composés amines, aminonitriles ou aminonitrés. L'invention propose un procédé continu d'hydrogénation de composés comprenant des fonctions nitriles ou nitro en composés amine ou aminonitriles en présence d'un catalyseur d'hydrogénation hétérogène sous forme divisée et d'un composé basique. La réaction est mise en œuvre dans un réacteur agité comprenant une boucle externe de circulation du milieu réactionnel permettant de séparer une partie des produits hydrogénés sans soutirer du catalyseur, par utilisation d'une filtration tangentielle. Le procédé de l'invention s'applique notamment à l'hydrogénation de l'adiponitrile en un mélange aminocapronitrile et hexaméthylène diamine.

5021179



WO 03/062188 A2

Procédé continu d'hydrogénation de nitriles ou composés nitrés en amines.

La présente invention concerne un procédé d'hydrogénation de composés comprenant des fonctions nitriles ou nitrés en composés amines, aminonitriles ou aminonitrés.

Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé continu d'hydrogénation.

L'hydrogénation des dinitriles en diamines correspondantes est un procédé utilisé depuis longtemps, notamment l'hydrogénation de l'adiponitrile en hexaméthylènediamine, l'une des matières de base de la préparation du polyamide 66.

Depuis quelques années est apparu un intérêt croissant à l'hydrogénation (aussi parfois appelée hémihydrogénation) des dinitriles aliphatiques en aminonitriles, notamment l'hydrogénation de l'adiponitrile en 6-aminocapronitrile conduisant soit directement, soit par l'intermédiaire du caprolactame, au polyamide 6.

Ainsi le brevet US-A-5 151 543 décrit un procédé d'hydrogénation sélective de dinitriles aliphatiques en aminonitriles correspondants, à 25-150°C et sous pression supérieure à la pression atmosphérique, en présence d'un solvant en excès molaire d'au moins 2/1 par rapport au dinitrile, le solvant contenant de l'ammoniac liquide ou un alcool de 1 à 4 atomes de carbone et une base minérale soluble dans ledit alcool, en présence d'un catalyseur Raney, l'aminonitrile obtenu étant récupéré comme produit principal.

Le brevet WO-A-93/16034 décrit un procédé de préparation de 6-aminocapronitrile par hydrogénation de l'adiponitrile, en présence d'une base minérale, d'un complexe de métal de transition de faible valence choisi parmi le chrome, le tungstène, le cobalt et le fer et de nickel de Raney comme catalyseur, sous pression d'hydrogène et à une température de 50°C à 90°C.

Le brevet WO-A-96/18603 décrit l'hémihydrogénation de dinitriles aliphatiques en aminonitriles par l'hydrogène et en présence d'un catalyseur à base de nickel ou de cobalt de Raney éventuellement dopé et d'une base minérale forte, le milieu initial d'hydrogénation comportant de l'eau, de l'aminonitrile et/ou de la diamine susceptibles de se former et du dinitrile non transformé.

Tous ces procédés d'hydrogénation conduisent à l'aminonitrile et sont présentés comme pouvant être mis en œuvre en continu dans une installation industrielle.

Toutefois, pour obtenir une économie du procédé compatible avec une exploitation industrielle, il est nécessaire de pouvoir recycler le réactif non transformé et avoir une consommation de catalyseur par kilogramme de composés produits, la plus faible possible.

Il a déjà été proposé dans le brevet français 2 749 191 un procédé permettant de prélever une partie des produits hydrogénés à partir du milieu réactionnel sans prélever

de catalyseur par mis en œuvre d'une filtration tangentielle en présence d'hydrogène gazeux pour éviter une désactivation du catalyseur.

Toutefois, ce document ne décrit pas un procédé permettant également une régénération du catalyseur en continu pour permettre un fonctionnement totalement continu du procédé.

Un des buts de la présente invention est de proposer un procédé d'hydrogénation permettant un fonctionnement en continu avec recyclage et régénération du catalyseur. Un tel procédé permet de maintenir une sélectivité et un rendement élevé de l'hydrogénation et une mise en œuvre à l'échelle industrielle de celui-ci.

A cet effet, l'invention propose un procédé continu d'hydrogénation de composés comprenant des fonctions nitriles ou nitro en composés amine ou aminonitriles en présence d'un catalyseur d'hydrogénation hétérogène sous forme divisée et d'un composé basique caractérisé en ce qu'il consiste à :

- alimenter dans un réacteur agité :

- . un premier flux de réactif à hydrogéner,
- . un second flux de catalyseur,
- . un troisième flux de composé basique,
- . un quatrième flux d'hydrogène pour maintenir le réacteur sous pression d'hydrogène.

- soutirer du réacteur au moins un cinquième flux constitué par le milieu réactionnel, et comprenant des bulles d'hydrogène dispersées dans ledit milieu,

- faire circuler ce cinquième flux dans au moins une boucle débouchant à la partie inférieure et à la partie supérieure du réacteur et éliminer par échange de chaleur avec ledit cinquième flux, les calories produites par la réaction d'hydrogénation de manière à maintenir le milieu réactionnel à une température inférieure à 150°C,

- prélever à partir de ce cinquième flux, circulant dans une des boucles, un sixième flux contenant une partie de l'hydrogénat séparé du catalyseur,

- prélever à partir du réacteur ou d'une des boucles de circulation, un septième flux d'hydrogénat qui est alimenté dans une étape de séparation liquide/solide et récupérer la phase liquide contenant l'hydrogénat exempt de catalyseur et la phase solide constituée par le catalyseur, ladite phase solide étant traitée pour régénération avant d'être recyclée dans le second flux de catalyseur.

Le procédé de l'invention comprend une circulation du milieu réactionnel à l'extérieur du réacteur permettant d'une part d'évacuer de manière contrôlée et simple les calories générées par la réaction, et d'autre part de soutirer l'hydrogénat sans

perturbation de la concentration en catalyseur dans le milieu réactionnel et sans provoquer sa désactivation. Enfin, le procédé de l'invention permet un remplacement en continu du catalyseur par un mélange de catalyseur neuf et de catalyseur régénéré.

Par "hydrogénat" on désigne dans le présent texte la phase liquide du milieu réactionnel sortant du réacteur. Cet hydrogénat comprend les composés hydrogénés et les réactifs qui n'ont pas été transformés, ainsi que les solvants si ils sont présents.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, un échangeur de chaleur est présent dans une des boucles de circulation du milieu réactionnel. Quand cet échangeur de chaleur est disposé sur la boucle comprenant le soutirage du sixième flux d'hydrogénat appelé pour plus de clarté première boucle de circulation, cet échangeur est situé en aval dudit soutirage du sixième flux d'hydrogénat par rapport au sens de circulation du milieu réactionnel. Cet échange de chaleur permet d'évacuer les calories générées par la réaction d'hydrogénation et de maintenir le milieu réactionnel à une température déterminée. Ce contrôle de la température est important car il permet d'obtenir une sélectivité désirée notamment dans le cas d'une hydrogénation partielle de dinitriles en aminonitriles.

Ce contrôle de la température ou évacuation des calories peut être réalisé, dans une seconde variante du procédé de l'invention, par disposition d'un échangeur de chaleur sur une seconde boucle de circulation du milieu réactionnel dans laquelle circule un huitième flux dudit milieu réactionnel soutiré en partie inférieure du réacteur et recyclé après refroidissement dans ledit réacteur. Dans cette variante, la première boucle de circulation ne comprend avantageusement pas d'échangeur de chaleur permettant ainsi de réduire globalement le temps de séjour du milieu réactionnel dans chaque boucle de circulation et ainsi limiter la désactivation du catalyseur. En effet, le catalyseur contenu dans un milieu contenant des composés nitriles avec une concentration en hydrogène faible, se désactive rapidement. Comme la réaction d'hydrogénation continue dans la boucle de circulation, la concentration en hydrogène diminue rapidement. Un avantage du procédé de l'invention est de permettre une durée très courte de circulation du milieu réactionnel dans les boucles, donc de limiter au minimum le temps de séjour du catalyseur et de maintenir dans l'ensemble des boucles de circulation du milieu réactionnel un milieu triphasique comprenant le catalyseur sous forme solide, l'hydrogénat sous forme liquide et des bulles d'hydrogène dispersées.

Le prélèvement ou le soutirage de l'hydrogénat est réalisé, selon le procédé de l'invention sur la première boucle de circulation du milieu réactionnel. Ce prélèvement est effectué à travers un milieu filtrant pour ainsi maintenir la totalité du catalyseur dans le milieu réactionnel en circulation. Comme milieu filtrant, on peut utiliser tout type de

matériau résistant à la pression du milieu réactionnel et aux conditions de température et d'agressions chimiques.

Dans un mode de réalisation préféré et pour permettre un prélèvement sans augmenter le temps de séjour du milieu réactionnel dans la boucle de circulation, ce  
5 prélèvement est effectué avantageusement avec une filtration de type tangentielle. Le milieu filtrant est avantageusement constitué par un média poreux disposé tangentiellement au sens de circulation du cinquième flux dans la première boucle de circulation. Un exemple de filtration tangentielle convenable pour l'invention est celle décrite dans le brevet français n°2749191.

10 Comme médias poreux convenables pour l'invention on peut citer les médias frittés métalliques, en carbone ou des médias constitués par une membrane minérale ou organique, disposée sur un support plan ou tubulaire. Ladite membrane appelée couche active, présente une épaisseur de quelques micromètres d'épaisseur, par exemple comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ .

15 Les médias métalliques présentant une meilleure tenue vis à vis des produits chimiques et thermiques sont préférés. A titre d'exemple, ces médias sont par exemple réalisés en acier inoxydable.

Par ailleurs, ces médias poreux peuvent être facilement entretenus et nettoyés. Ainsi, il est possible de régénérer le milieu filtrant après une certaine durée d'utilisation  
20 par lavage avec différentes solutions, comme l'eau, les acides, les bases.

De préférence, le prélèvement d'hydrogénat représente de 0,1 % à 10 % en volume du débit de milieu réactionnel circulant dans la première boucle.

Avantageusement, pour éviter l'entraînement de catalyseur dans le sixième flux d'hydrogénat, le média poreux présente des pores de diamètre compris entre 1  
25 nanomètre et 10 micromètres.

Selon une caractéristique préférentielle, notamment dans le cas d'une hydrogénation partielle des composés en produits aminonitriles ou aminonitrés, l'étape de filtration est réalisée en présence d'hydrogène sous forme gaz, le milieu réactionnel étant saturé en hydrogène dissous. Cet hydrogène gazeux peut provenir, avantageusement,  
30 des bulles de gaz dispersées dans le milieu réactionnel par l'agitation présente dans le réacteur. Il est également possible de prévoir une alimentation d'hydrogène dans les boucles de circulation pour maintenir une présence d'hydrogène sous forme gaz dans l'ensemble des boucles.

Le procédé de l'invention permet donc de soutirer l'hydrogénat représentant la  
35 production du procédé sans extraire du catalyseur du milieu réactionnel et surtout dans des conditions évitant la désactivation de celui-ci. Cet aspect est notamment important

quand le milieu réactionnel contient des composés avec des fonctions nitriles ou nitrées non encore hydrogénées.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le procédé comprend une étape permettant de soutirer une partie du catalyseur pour permettre son traitement pour une  
5 régénération avant son recyclage dans le procédé d'hydrogénation. Ainsi, soit sur une des boucles de circulation du milieu réactionnel ou soit directement par soutirage à partir du réacteur, une partie du milieu réactionnel est prélevée de manière continue ou périodiquement pour former un septième flux. Ce septième flux comprenant de l'hydrogénat et du catalyseur est traité dans une étape de séparation solide/liquide. Tout  
10 procédé de séparation liquide/solide peut être utilisé, tel que filtration, centrifugation, décantation. Le catalyseur ainsi séparé est avantageusement lavé par de l'eau, de préférence légèrement basique (pH avantageusement supérieur à 9), pour récupérer l'hydrogénat. Les eaux de lavage sont ainsi, avantageusement ajoutées dans la phase liquide séparée. Ce mélange représente également une production d'hydrogénat et peut  
15 être ajouté au sixième flux récupéré dans l'étape de filtration tangentielle.

L'hydrogénat peut être utilisé tel quel dans d'autres procédés de synthèse ou purifié, par exemple, par distillation. Ainsi, les différents produits contenus dans l'hydrogénat peuvent être séparés par distillation dans plusieurs colonnes montées en série.

20 Le catalyseur récupéré est avantageusement soumis à un traitement de régénération avant d'être recyclé dans le second flux de catalyseur alimenté dans le réacteur.

La régénération du catalyseur est effectuée selon des procédés connus, notamment par le procédé décrit dans la demande de brevet FR 2773086. Le procédé  
25 consiste, dans le cas de catalyseur de type de Raney, soit à traiter le catalyseur avec une solution basique pour dissoudre au moins une partie des composés aluminates formés soit à hydrogéner le catalyseur en milieu basique. De manière générale, les procédés de régénération comprennent une étape de lavage pour éliminer les composés accumulés sur le catalyseur et éventuellement une étape de réduction, par exemple, par  
30 l'hydrogène.

Comme indiqué précédemment, la récupération du catalyseur peut être effectuée indifféremment sur une des boucles de circulation du milieu réactionnel ou par soutirage directement à partir du réacteur.

Le procédé de l'invention permet donc simultanément de récupérer l'hydrogénat et  
35 de recycler du catalyseur régénéré sans perturbation du fonctionnement du réacteur et sans induire ou générer une désactivation rapide du catalyseur présent dans le milieu réactionnel.

Le procédé de l'invention s'applique à l'hydrogénation totale ou partielle de composés comprenant des fonctions nitriles ou nitrés. Il s'applique plus particulièrement à un procédé d'hydrogénation partielle ou hémihydrogénation de composés comprenant des fonctions nitriles ou polynitriles.

5 Ce procédé est avantageusement utilisé pour l'hydrogénation d'adiponitrile en aminocapronitrile et hexaméthylène diamine. L'aminocapronitrile peut être utilisé pour la fabrication d' $\epsilon$ -caprolactame ou dans un procédé de polymérisation pour la fabrication de polyamides.

10 Les composés nitriles convenables pour l'invention sont notamment les composés dinitriles aliphatiques.

Ainsi, Les dinitriles aliphatiques qui peuvent être mis en œuvre dans le procédé de l'invention sont plus particulièrement les dinitriles de formule générale (I) :



15 dans laquelle R représente un groupement alkylène ou alcénylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

De préférence, on met en œuvre dans le procédé de l'invention des dinitriles de formule (I) dans laquelle R représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 20 6 atomes de carbone.

A titre d'exemple de tels dinitriles, on peut citer notamment l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, le malononitrile, le succinonitrile, le glutaronitrile et leurs mélanges, notamment les mélanges d'adiponitrile et/ou de méthylglutaronitrile et/ou d'éthylsuccinonitrile susceptibles de provenir d'un même procédé de synthèse de 25 l'adiponitrile.

En pratique, le cas où  $R = (\text{CH}_2)_4$  sera le plus fréquent car cela correspond à la mise en œuvre de l'adiponitrile (AdN) dans le présent procédé.

Selon une variante particulièrement avantageuse de la présente invention, les composés à hydrogéner sont des composés aromatiques comprenant au moins une 30 fonction nitro.

De préférence, lesdits composés présentent au moins deux fonctions nitro, et au moins un motif aromatique en  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ , de préférence en  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ , substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés, saturés ou non, linéaires, cycliques ou ramifiés en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ , et/ou un ou plusieurs radicaux hydroxyles.

Plus précisément, les radicaux hydrocarbonés précités, substituant éventuellement lesdits motifs aromatiques, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyles, aryles, alkylaryles et arylalkyles n C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Comme motif aromatique, on peut notamment citer les noyaux benzénique et  
5 naphthalénique, substitués ou non par un ou plusieurs radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle et/ou leurs isomères.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en utilisant au moins un composé parmi le mononitrobenzène, le mononitrotoluène, le dinitrotoluène, le paranitrocumène, l'orthonitrophénol.

10 Dans le cas d'hydrogénation de composés dinitriles, la composition moyenne du milieu réactionnel est déterminée en fonction des taux de conversion et de sélectivité désirés.

Ainsi, le milieu réactionnel comprend avantageusement une quantité d'eau inférieure ou égale à 20%. Préférentiellement, la teneur en eau est comprise entre 1,5 %  
15 et 7 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants liquides du milieu.

Toutefois, ce procédé peut être réalisé en absence d'eau mais en présence soit d'ammoniac liquide soit d'alcools aliphatiques.

Généralement, le procédé d'hydrogénation est mis en œuvre en présence d'un solvant qui peut correspondre à un des produits obtenus par hydrogénation. Ainsi, dans  
20 le cas de l'hydrogénation de l'adiponitrile, le solvant est avantageusement de l'hexaméthylène diamine.

Les catalyseurs utilisés dans ce procédé d'hémihydrogénation peuvent être un nickel de Raney, un cobalt de Raney, comportant, outre le nickel ou le cobalt et les quantités résiduelles du métal éliminé de l'alliage d'origine lors de la préparation du  
25 catalyseur, c'est-à-dire généralement l'aluminium, un ou plusieurs autres éléments, souvent appelés dopants, tels que par exemple le chrome, le titane, le molybdène, le cuivre, le tungstène, le fer, le zinc, le rhodium, l'iridium. Parmi ces éléments dopants le chrome, le cuivre, le titane, le fer, le rhodium, l'iridium et leurs mélanges sont considérés comme les plus avantageux. Ces dopants représentent habituellement, en poids par  
30 rapport au poids de nickel ou de cobalt, de 0 % à 15 % et de préférence de 0 % à 10 %.

On peut également utiliser, avantageusement un catalyseur à base de ruthénium ou de rhodium déposé sur un support. Ce catalyseur peut également comprendre des éléments métalliques dopants compris dans la liste citée pour les métaux de Raney.

La quantité de catalyseur mise en œuvre peut varier très largement en fonction  
35 notamment de la nature du catalyseur ou des conditions réactionnelles choisies. A titre indicatif, on peut utiliser de 0,5 % à 20 % en poids de catalyseur par rapport au poids total du milieu réactionnel et le plus souvent de 1 % à 12 % en poids.



Le deuxième flux de catalyseur comprenant le catalyseur régénéré et le catalyseur neuf est avantageusement conditionné avant d'être introduit dans le réacteur d'hydrogénation. Ce conditionnement est notamment décrit dans le brevet français 2806081. Ce procédé consiste à ajouter le catalyseur dans un solvant puis à additionner dans ce mélange la quantité de base nécessaire pour conditionner le catalyseur. Le solvant est choisi pour être un mauvais solvant du composé basique permettant ainsi une fixation, par exemple par adsorption, des molécules de composés basiques, généralement des bases minérales fortes, à la surface du catalyseur.

Les bases minérales fortes convenables pour l'invention sont les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, par exemple LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, les hydroxydes de tétraalkyle d'ammonium comme l'hydroxyde de tétraéthyl ou méthyl d'ammonium et leurs mélanges.

Le procédé d'hydrogénation de l'invention est généralement mis en oeuvre à une température réactionnelle inférieure ou égale à 150°C, de préférence inférieure ou égale à 120°C et, plus préférentiellement encore, inférieure ou égale à 100°C.

Concrètement, cette température est comprise entre la température ambiante (20°C environ) et 100°C.

Préalablement, simultanément ou postérieurement au chauffage, l'enceinte réactionnelle est amenée à la pression en hydrogène convenable, c'est-à-dire, en pratique, comprise entre 1 bar (0,10 MPa) et 100 bar (10 MPa) et de préférence entre 5 bar (0,5 MPa) et 50 bar (5 MPa).

Les autres conditions qui régissent le procédé d'hydrogénation conforme à l'invention, relèvent de dispositions techniques traditionnelles et connues en elles-mêmes.

Par ailleurs, ces conditions peuvent être modifiées pour adapter le taux de transformation du dinitrile selon qu'il est souhaité une forte sélectivité en aminonitrile ou inversement une hydrogénation totale des dinitriles en diamines.

Selon une autre caractéristique préférée de l'invention, le milieu liquide de conservation du métal de Raney est, de préférence, l'eau. La concentration en aluminium dans le métal de Raney est de préférence comprise entre 2 et 6 %. Un faible taux d'aluminium dans le catalyseur est préférable car il permet de faire varier la sélectivité de la réaction et de diminuer le phénomène de colmatage des médias poreux.

Selon une caractéristique de l'invention, la quantité de base forte ajoutée dans l'étape de conditionnement du catalyseur est comprise entre 0,1 mol et 50 mol par kg de catalyseur. La quantité optimale de base est déterminée pour chaque catalyseur.

Selon un mode préféré de l'invention, la base forte est ajoutée dans l'étape de conditionnement sous forme de solution concentrée ou sous forme pure.

Par ailleurs, la quantité de solvant ajouté dépend du degré de solubilité de l'eau dans ce solvant et du niveau de concentration désiré dans la phase contenant la base forte. Avantageusement, le rapport en poids entre le solvant et l'eau sera au moins égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 2.

5 Selon l'invention, le solvant est choisi parmi les composés qui ont une affinité (pouvoir de solubilisation par exemple) avec l'eau ou le liquide de conservation du métal de Raney et qui, au contraire, n'ont pas d'affinité (pouvoir de solubilisation faible) avec la base minérale forte. Par insolubilité de la base forte dans le solvant ou plus précisément dans la phase liquide formée par le solvant et l'eau ou le liquide de conservation, il faut  
10 comprendre une solubilité faible de la base, par exemple inférieure à 1 % en poids.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le solvant est avantagement une amine, de préférence une amine correspondant à celle obtenue par la réaction d'hydrogénation ou l'ammoniac liquide dans le cas où l'hydrogénation serait conduite en milieu ammoniac liquide. En effet, le choix du solvant doit permettre, avantagement,  
15 de ne pas introduire de nouveaux produits dans le milieu d'hydrogénation et donc de permettre des procédés de séparation et éventuellement de recyclage aisés et peu coûteux donc peu pénalisant d'un point de vue technique et économique pour le procédé.

Une quantité supplémentaire de composé basique peut être ajoutée dans le milieu réactionnel sous forme d'un flux séparé ou en mélange avec le flux d'eau ou de solvant.  
20 Cette quantité supplémentaire de base est destinée à saturer le milieu réactionnel en composés basiques pour ne pas modifier la quantité de base déposée sur le catalyseur.

D'autres détails, avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu de la description détaillée d'un mode de réalisation de l'invention donné uniquement à titre illustratif et faite en référence aux figures en annexe dans lesquelles :

25 - la figure 1 représente un schéma synoptique du procédé de l'invention, et  
- la figure 2 représente un schéma synoptique du dispositif de séparation solide / liquide.

Le procédé de l'invention est réalisé dans un réacteur 1 d'hydrogénation comprenant un agitateur 2 permettant de maintenir en suspension le solide dans le milieu  
30 réactionnel ainsi que de disperser le gaz (l'hydrogène) formant le ciel du réacteur sous forme de bulles. L'agitateur peut être, par exemple, un agitateur autoaspirant de type à cavitation (type "cavitator"), de type Rushton ou de type multipales, avantagement inclinées.

Cette agitation permet d'obtenir un milieu triphasique comprenant une phase solide  
35 constituée par le catalyseur, une phase liquide constituée principalement par les différents composés organiques à hydrogéner ou hydrogénés et une phase gaz constituée par les bulles d'hydrogène dispersées dans le milieu réactionnel.

Le réacteur peut comprendre une double enveloppe pour permettre le contrôle de la température par utilisation d'un fluide caloporteur.

Le réacteur 1 comprend un premier conduit 3 d'alimentation du réactif à hydrogéner, formant le premier flux. Dans l'exemple illustré, ce réactif est de l'adiponitrile, 5 avantageusement en solution dans un solvant tel que l'hexaméthylène diamine. Il comprend un second conduit 4 d'alimentation de composés basiques avantageusement en solution aqueuse, formant le troisième flux, par exemple une solution aqueuse de potasse.

Dans le mode de réalisation illustré, l'hydrogénation est réalisée en présence d'une 10 quantité d'eau comprise entre 1,5 % et 7 % en poids de la masse liquide du milieu réactionnel, cette eau étant avantageusement alimentée sous forme de solvant des composés basiques. Toutefois, le procédé de l'invention peut être réalisé en absence d'eau et en présence d'autres solvants tels que l'ammoniac, les alcools aliphatiques comme le méthanol, l'éthanol ou le propanol. Dans ce dernier cas, les composés 15 basiques sont ajoutés sous forme de solutions alcooliques.

Le réacteur 1 comprend également un conduit 5 d'alimentation en gaz hydrogène constituant le quatrième flux et formant le ciel du réacteur.

Le catalyseur est introduit dans le réacteur par le conduit 6 sous forme d'une 20 suspension dans un solvant préparée dans un récipient 7 de conditionnement. Cette suspension forme le deuxième flux.

Dans le mode de réalisation illustré, cette suspension de catalyseur est obtenue par introduction dans le récipient 7, par le conduit 8 d'un solvant comme l'hexaméthylène diamine, et par le conduit 9 du catalyseur recyclé après éventuellement régénération. Le 25 catalyseur neuf et une solution de composés basiques, par exemple une solution aqueuse de potasse, sont également introduits par le conduit 10.

Selon l'invention, le milieu réactionnel est soutiré à la partie inférieure du réacteur 1 par un conduit 11 formant une première boucle de circulation, et réalimenté dans la partie supérieure du réacteur 1. Cette boucle de circulation comprend une pompe 12 30 compatible pour mettre en circulation un milieu triphasique. Le milieu réactionnel est alimenté dans un filtre tangentiel 13 représenté schématiquement. Dans ce filtre 13, une partie de la phase liquide est filtrée à travers le média poreux formé par une grille métallique en acier oxydable de diamètre de pore inférieur à 10 micromètres et soutirée par le conduit 14.

Dans le mode de réalisation illustré, la boucle 11 comprend également un 35 échangeur de chaleur 15 disposé après le filtre tangentiel 13 permettant de refroidir le milieu réactionnel à une température déterminée pour conserver une température dans le réacteur comprise dans un domaine désiré cité ci-dessus.

Le réacteur 1 comprend à sa parti inférieure, un second soutirage 16 du milieu réactionnel formant une seconde boucle de circulation. Une partie du milieu réactionnel circulant dans cette boucle 16 st prélevé par le conduit 17 et alimenté dans un dispositif 18 de séparation solide liquide. Cette seconde boucle de circulation peut également comprendre une pompe 12 et un échangeur de chaleur 15.

Un mode de réalisation particulier du dispositif 18 est illustré à la figure 2.

Ce dispositif 18 comprend une première partie 19 comprenant une partie inférieure 20 de forme conique. L'extrémité du cône 20 est prolongée par un conduit 21 de faible section dans lequel est disposé un moyen 22 pour maintenir en mouvement le solide qui s'accumule dans ledit conduit. Ce moyen 22 est, par exemple, une vis sans fin entraînée en mouvement par l'arbre 23 et un moteur non illustré. Le conduit 21 comprend à son extrémité inférieure une vanne 24 pour permettre le soutirage du solide présent. Un conduit 25 débouche dans le conduit 21, avantageusement à sa partie inférieure, pour permettre une alimentation en eau légèrement basique pour laver le catalyseur présent dans ledit conduit 21. Le milieu réactionnel soutiré par le conduit 17 est alimenté dans la première partie 19 du dispositif 18 par l'intermédiaire d'une vanne (non illustrée) ou dans un récipient intermédiaire utilisé comme sas (également non illustrée), la phase liquide surnageante est soutirée par un conduit 26 soit comme production du procédé d'hydrogénation soit pour être mélangée avec l'hydrogénat soutiré par le conduit 14 à travers le filtre 13. Le dispositif comprend également une sortie 29 permettant l'évacuation des gaz provenant du milieu réactionnel.

Ce mode de réalisation décrit ci-dessus n'est donné qu'à titre indicatif. D'autres dispositifs de séparation liquide/solide peuvent être employés sans sortir du cadre de l'invention.

Selon le mode de réalisation illustré, le catalyseur récupéré en sortie du conduit 21 par la vanne 24 est recyclé par le conduit 9 dans le récipient 7 de conditionnement du catalyseur. Avantageusement, le catalyseur est régénéré avant son introduction dans le récipient 7 dans une installation illustrée schématiquement en 27. Cette installation peut comprendre un réacteur permettant de traiter le catalyseur par l'hydrogène en milieu basique. Cette installation peut également comprendre un laveur du catalyseur, par exemple par une solution basique.

Le conduit 9 comprend avantageusement un piquage 28 permettant d'éliminer une partie du catalyseur usé.

L'installation décrite ci-dessus n'a été donnée qu'à titre d'illustration. Ainsi, la disposition de l'échangeur de chaleur, du prélèvement du catalyseur, le nombre de boucles de circulation du milieu réactionnel peuvent être différents sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé continu d'hydrogénation de composés comprenant des fonctions nitriles ou nitro en composés amines ou aminonitriles en présence d'un catalyseur
- 5 d'hydrogénation hétérogène sous forme divisée et d'un composé basique caractérisé en ce qu'il consiste à
- alimenter dans un réacteur agité ;
    - . un premier flux de réactif à hydrogéner,
    - . un second flux de catalyseur,
    - 10 . un troisième flux de composé basique,
    - . un quatrième flux d'hydrogène pour maintenir le réacteur sous pression d'hydrogène.
  - soutirer du réacteur au moins un cinquième flux constitué par le milieu réactionnel, et comprenant des bulles d'hydrogène dispersées dans ledit milieu,
  - 15 - faire circuler ce cinquième flux dans au moins une boucle débouchant à la partie inférieure et à la partie supérieure du réacteur et éliminer par échange de chaleur avec ledit cinquième flux, les calories produites par la réaction d'hydrogénation de manière à maintenir le milieu réactionnel à une température inférieure à 150°C,
  - 20 - prélever à partir de ce cinquième flux, circulant dans une des boucles, un sixième flux contenant une partie de l'hydrogénat séparé du catalyseur,
  - prélever à partir du réacteur ou d'une des boucles de circulation, un septième flux d'hydrogénat qui est alimenté dans une étape de séparation liquide/solide
  - 25 et récupérer la phase liquide contenant l'hydrogénat exempt de catalyseur et la phase solide constituée par le catalyseur, ladite phase solide étant traitée pour régénération avant d'être recyclée dans le second flux de catalyseur.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'élimination des calories est
- 30 assurée par un échangeur de chaleur disposé en aval dudit prélèvement du sixième flux de composés hydrogénés sur la boucle de circulation dudit cinquième flux.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'un huitième flux du milieu réactionnel est soutiré du réacteur et mis en circulation dans une seconde boucle
- 35 avant d'être recyclé dans le réacteur, l'élimination des calories étant assurée par un échangeur de chaleur disposé sur ladite boucle de circulation du huitième flux.

4. Procédé selon l'un des revendications précédentes, caractérisé en ce que le prélevement du sixième flux est réalisé à travers un milieu filtrant.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le milieu filtrant est un média poreux disposé tangentiellement à la direction du cinquième flux circulant dans la boucle.
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le média poreux est métallique.
10. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le milieu filtrant comprend une membrane disposé sur un support.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend un solvant.
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend de l'eau, de l'ammoniac ou un alcool.
20. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend de 1,5 % à 7 % en poids d'eau par rapport à la masse liquide du milieu réactionnel.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la séparation liquide/solide mise en œuvre sur le septième flux est une étape de décantation, de filtration ou de centrifugation.
25. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la séparation liquide /solide est mise en œuvre dans un dispositif comprenant une partie supérieure présentant un fond en forme de cône, et un conduit de faible section se prolongeant à partir de l'extrémité du cône, un moyen de mise en mouvement du solide étant disposé dans le conduit de faible section, le milieu réactionnel étant alimenté dans ladite partie supérieure, la phase liquide séparée du solide étant prélevée à partir de ladite partie supérieure, le solide décanté étant récupéré à la partie inférieure du conduit de faible section.
30. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la séparation liquide /solide est mise en œuvre dans un dispositif comprenant une partie supérieure présentant un fond en forme de cône, et un conduit de faible section se prolongeant à partir de l'extrémité du cône, un moyen de mise en mouvement du solide étant disposé dans le conduit de faible section, le milieu réactionnel étant alimenté dans ladite partie supérieure, la phase liquide séparée du solide étant prélevée à partir de ladite partie supérieure, le solide décanté étant récupéré à la partie inférieure du conduit de faible section.
35. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la séparation liquide /solide est mise en œuvre dans un dispositif comprenant une partie supérieure présentant un fond en forme de cône, et un conduit de faible section se prolongeant à partir de l'extrémité du cône, un moyen de mise en mouvement du solide étant disposé dans le conduit de faible section, le milieu réactionnel étant alimenté dans ladite partie supérieure, la phase liquide séparée du solide étant prélevée à partir de ladite partie supérieure, le solide décanté étant récupéré à la partie inférieure du conduit de faible section.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que de l'eau est introduite dans le conduit de faible section.

5 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase solide récupérée est soumise à une étape de régénération du catalyseur.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le catalyseur régénéré est alimenté dans le second flux de catalyseur.

10 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second flux de catalyseur est constitué d'un mélange comprenant le catalyseur, un composé basique et éventuellement un solvant dans lequel le composé basique n'est pas soluble, le rapport composé basique/catalyseur étant compris entre 0,1 mol et 50 moles de composés basique pour 1 kg de catalyseur.

15

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le catalyseur dans le second flux de catalyseur est un mélange de catalyseur neuf et de catalyseur régénéré.

20

18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur est un nickel de Raney, cobalt de Raney comprenant entre 2 % et 6 % du poids d'aluminium et éventuellement un dopant choisi parmi les métaux choisis dans le groupe. le chrome, le titane, le molybdène, le cuivre, le tungstène, le fer, le zinc, le rhodium, l'iridium.

25

19. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé polynitrile est l'adiponitrile.

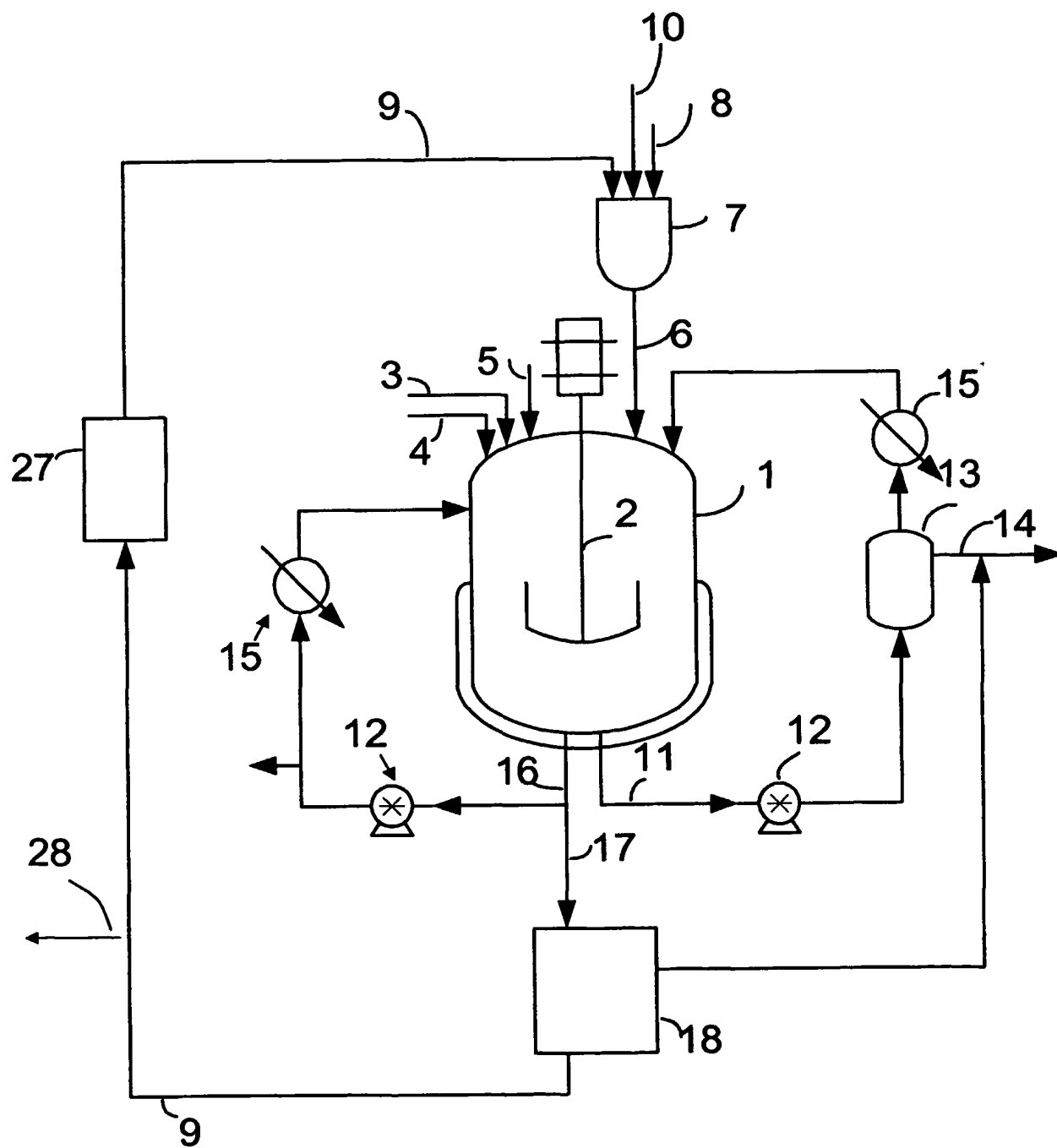


Fig. 1



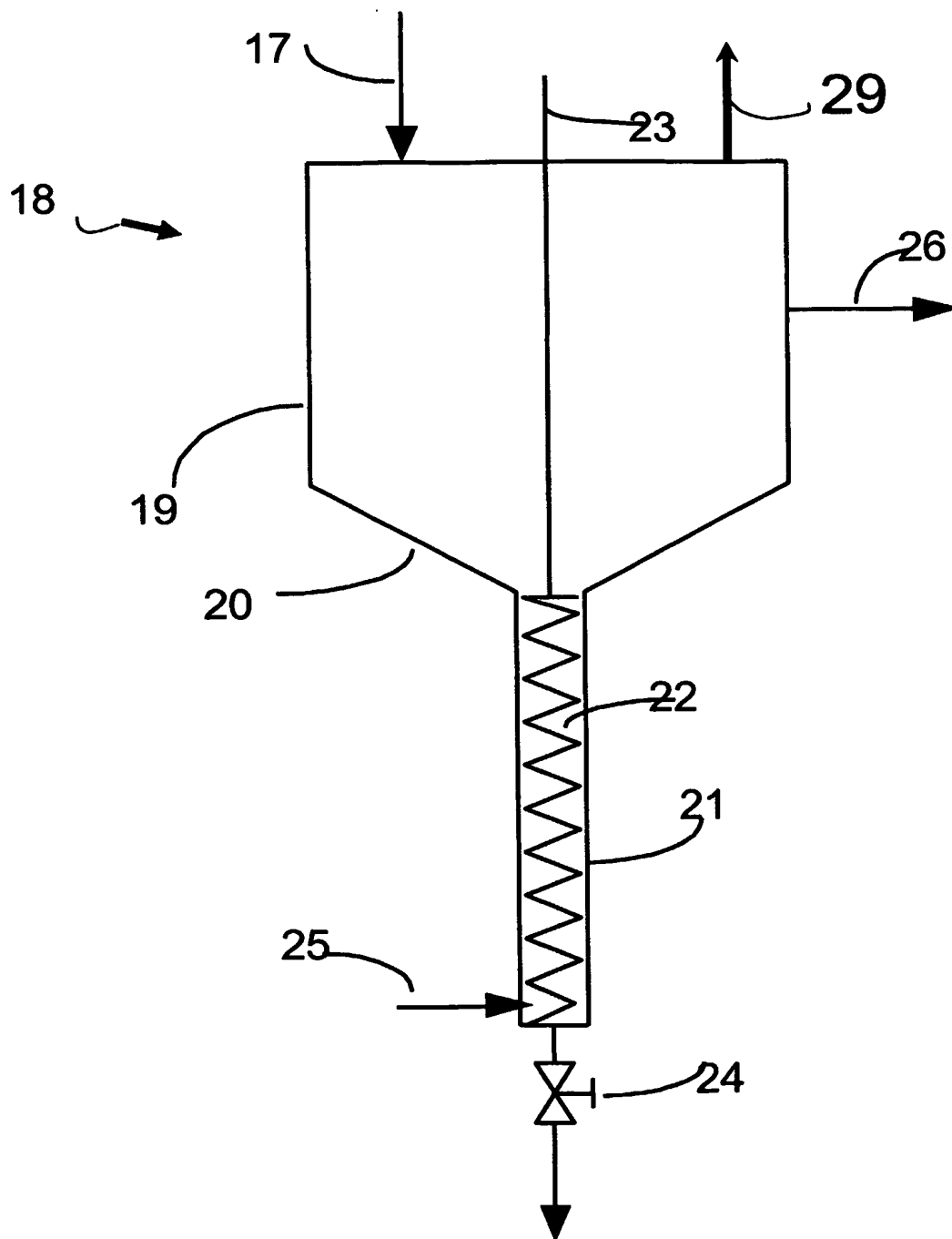


Fig. II